

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-075664

(43)Date of publication of application : 22.03.1989

(51)Int.Cl. C23C 14/06
C23C 14/34

(21)Application number : 62-234052

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
HOYA CORP

(22)Date of filing : 18.09.1987

(72)Inventor : KANAYAMA TOSHIHIKO
SUGAWARA MINORU

(54) FORMATION OF X-RAY TRANSMITTING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an X-ray transmitting film having controlled internal stress when an Si₃N₄ film is deposited by sputtering, by using a gaseous mixture of an inert gas with N₂ as a sputtering gas and varying the mixing ratio.

CONSTITUTION: When an Si₃N₄ film is deposited on a substrate by sputtering, a gaseous mixture of an inert gas with N₂ is used as a sputtering gas and the mixing ratio is varied. The pressure of the sputtering gas is preferably kept low during deposition so that a formed film takes in no impurities. Thus, the internal stress of the film is precisely controlled without changing the compsn., refractive index, density, visible light transmissivity, mechanical properties, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

③ 公開特許公報(A)

昭64-75664

⑤ Int. Cl.⁴

C 23 C 14/06
14/34

識別記号

庁内整理番号

8722-4K
8520-4K

④ 公開 昭和64年(1989)3月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑧ 発明の名称 X線透過膜の成膜方法

⑥ 特 願 昭62-234052

⑦ 出 願 昭62(1987)9月18日

② 発 明 者 金 山 敏 彦 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 工業技術院電子技術総合研究所内

② 発 明 者 菅 原 稔 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

② 出 願 人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

② 復代理人 弁理士 中村 静男

② 出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

② 代 理 人 弁理士 中村 静男

明 細 書

1. 発明の名称

X線透過膜の成膜方法

2. 特許請求の範囲

(1) スパッタ法により窒化シリコン膜を堆積させる過程において、スパッタガスとして不活性ガスと窒素の混合ガスを用い、不活性ガスと窒素との混合比を変化させることにより内部応力を制御することを特徴とするX線透過膜の成膜方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、内部応力制御性に優れたX線透過膜の成膜方法に関するものである。内部応力制御性に優れたX線透過膜は、特にX線リソグラフィー用マスク等に必須であり、本発明はこのような利用目的に適したX線透過膜を提供するものである。

〔従来の技術〕

従来、X線リソグラフィー用マスクを構成するX線透過膜の成膜方法としてCVD法およびスパッタ法が用いられることが多かった。しかしなが

らCVD法により堆積させた膜は以下に述べるような欠点があった。第一に、原料ガスとして分解の容易なシリコン化合物、例えばシラン(SiH_4)等のシリコンの水素化合物、フッ化シリコン(SiF_4)等のシリコンのフッ化合物、塩化シリコン(SiCl_4)等の塩化合物、アンモニア(NH_3)、窒素(N_2)を用いることである。すなわち、原料ガス中に、窒化シリコン(Si_xN_y)を構成するシリコンおよび窒素以外の元素が含まれているために、CVD法により堆積させた窒化シリコン膜は、原理的に不純物を含んだ膜しか得ることはできなかった。これらシリコンおよび窒素以外の不純物を含む窒化シリコンは、不純物含有量によって内部応力が著しく変化するという欠点があった。膜中の不純物の量を正確に制御するためには、堆積条件を恒常的に一定にしなければならないが、そのためには例えば熱CVD法においては堆積温度、ガス組成、ガス流量、ガス圧を恒常的に一定にしなければならない。また、プラズマCVD法においては堆積温度、ガス組成、

ガス流量、ガス圧力のほかにプラズマ状態も一定にしなければならない。これらのパラメーターを恒定的に一定に保つことは極めて困難であり、不純物の量が一定に保たれず、従ってCVD法においては膜の内部応力を精密に制御することは不可能である。第二に、膜中の不純物は膜の化学的安定性を著しく低下させ、例えばX線リソグラフィ用マスク製作における基版の溶解工程において、膜の部分的腐蝕が生じ膜に欠陥を生じせしめる。また、膜中の不純物は電離放射線の照射により容易に脱離し、組成、光学的透明度、屈折率、密度、機械的性質等を変化させるという欠点があった。

一方、窒化シリコン膜をスパッタ法により形成させる場合、従来法では以下に述べるような欠点があった。第一に、内部応力をスパッタガス圧力によって制御していたことである。内部応力をスパッタガス圧力により制御する場合、膜の内部応力はガス圧力のわずかの変動に対して著しく変化するために、精密な内部応力の制御は不可能で

ある。第二に、内部応力を引っ張りにするためには、ガス圧力をかなり大きくしなければならないが、ガス圧力を大きくすると、膜に水素や酸素等の不純物を取り込まれ、その結果、膜の化学的安定性を著しく低下させ、例えばX線リソグラフィ用マスク製作における基版の溶解工程において、膜の部分的腐蝕が生じ膜に欠陥を生じせしめる。また、膜中の不純物は電離放射線の照射により容易に脱離し、組成、光学的透明度、屈折率、密度、機械的性質等を変化させるという欠点があった。

【発明が解決しようとする問題点】

上記したように、従来方法では、内部応力制御性に著しい欠点があった。本発明は、上記欠点を除去するためになされたものであって、内部応力制御性に優れたX線透過膜の成膜方法を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するためになされたものであって、スパッタ法により窒化シリコン膜

を増殖させる過程において、スパッタガスとして不活性ガスと窒素の混合ガスを用い、不活性ガスと窒素との混合比を変化させることにより内部応力を制御することを特徴とするX線透過膜の成膜方法である。

【作用】

本発明は、スパッタ法において不活性ガスと窒素ガスの混合比に対して、膜の内部応力が緩やかに変化するという事実に基づく。

本発明のX線透過膜の成膜方法における応力制御の方法は、不活性ガスと窒素ガスの混合比を変化させることにより行われる。ガス混合比は精密に制御できる量であり、またガス混合比に対する膜の内部応力の変化が緩慢であるために内部応力を精密に制御することができる。またガス混合比を変化させても、内部応力以外の、屈折率、組成、密度、可視光透過性等の諸性質は変化しない。また、好ましくは膜中に不純物を取り込まれないように、スパッタガス圧力の低い条件で増殖すると良い。

【実施例】

Si基板に膜厚2μmの窒化シリコン膜をRFマグネトロンスパッタ法により増殖した。スパッタターゲットはSi₃N₄焼結体である。スパッタガスは不活性ガスであるArガスと、N₂ガスを混合して用いた。窒化シリコン膜の内部応力はArガスとN₂ガスの混合比によって制御した。その他の条件はRFパワー6.37W/cm²、スパッタガス圧力10mTorr、増殖温度は室温であった。第1図に示したように、Arガスと窒素ガスの混合比を変化させることによって、内部応力を制御性良く制御することができる。同時に、十分な再現性も得ることができる。例えばArガス流量32.9sccm(標準状態cc/分)、N₂ガス流量12.8sccmのとき、すなわち総流量に対するN₂ガスの混合比(N₂/(Ar+N₂))が0.27のとき、X線リソグラフィ用マスクのX線透過膜として適切な0.5×10⁹dyn/cm²の引っ張り応力を得ることができた。このとき、総流量に対するN₂ガスの混合比は、全圧に対す

る N_2 ガス分圧の圧力比と同じである。また、弾性定数は $2.0 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ 以上であった。膜の密度は、 3.0 g/cm^3 以上であった。 He^+ イオンの後方散乱法により膜組成を分析したところ、膜組成は Si_3N_4 の化学組成組成であった。膜の屈折率は2.03であった。膜は光学的に透明であった。フーリエ変換赤外吸収スペクトルから、膜には不純物は全く含まれていないことが確認された。なお、堆積後の膜の内部応力および弾性定数は、パルツ法によって測定した（内部応力測定誤差 $\pm 0.1 \text{ dyn/cm}^2$ ）。

X線リソグラフィ用マスクのX線透過膜は引っ張り応力が付与されているかもしくは0の状態が好ましく、第1図の結果より、総質量に対する N_2 ガスの混合比（ $N_2 / (Ar + N_2)$ ）の好ましい範囲は0.1~0.3である。またX線リソグラフィ用マスクのX線透過膜の引っ張り応力は $0 \sim 1.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ であるのが特に好ましく、第1図の結果より、総質量に対する N_2 ガスの混合比の特に好ましい範囲は0.01

~0.03及び0.24~0.3である。

堆積後、窒素ガス雰囲気中で500℃以上、30分間の加熱処理を行ったところ、化学的安定性の著しい向上が確認された。加熱処理を行わないサンプルと行ったサンプルについて50% HF 溶液中におけるエッチング速度を調べたところ、熱処理を行わない窒化シリコンのエッチング速度が 100 nm/min であったのに対して、加熱処理を行った窒化シリコンのエッチング速度は 30 nm/min であった。また、90℃飽和KOH溶液中において、加熱処理を行わない窒化シリコンは部分的に溶解したのに対して、加熱処理を行なった窒化シリコンはなんら変化は見られなかった。また、加熱処理によっても内部応力、可視光透過性、機械的強度等の性質は何ら変化しなかった。

加熱処理の後、窒化シリコン膜を堆積した Si 基板を一辺10.5mmの正方形に切断し、中心部に一辺4.1mmの正方形の形状に Si 基板を溶解し、中心部に窒化シリコン膜のみの領域を形成した。この試料の電離放射線に対する耐性を調べる

ために、窒化シリコン膜のみの部分に400 keVに加速した陽子を照射した。陽子の400 keVにおける窒化シリコン膜中における投影電圧は $2.7 \mu m$ であるため、陽子は $2.0 \mu m$ 厚の窒化シリコン膜中で290 keVのエネルギーを失った後、膜を貫通する。この場合、陽子は加速エネルギーの99.86%を窒化シリコン膜を構成している原子の電子との相互作用により失う。したがって、陽子のエネルギー損失過程は、X線、 γ 線等の電離放射線によるエネルギー損失過程と同様と考えて良い。

第2図に示したように、上記窒化シリコン膜の内部応力を、陽子照射前後において測定したところ、測定誤差範囲内において全く変化が見られなかった。屈折率は、低照射量で2.03から2.08へわずかに増加するものの $1.0 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 以上の照射量においては屈折率の変化は見られなかった。また、陽子照射によって光学的透明度は全く損なわれなかった。さらに、陽子照射前後において、結合状態の変化および組成変化

の全く生じていないことが、フーリエ変換赤外吸収スペクトルに全く変化の見られないことから、確認された。上記窒化シリコン膜を、実際にX線リソグラフィ用マスクに適用したところ、陽子照射およびX線照射によるマスク歪みの発生、組成変化および光学的透明度の低下は全く見られず、X線リソグラフィ用マスクのX線透過膜として極めて実用性に優れていることが確認された。

尚、上述の実施例では、窒化シリコン膜を堆積した後に行なう加熱処理を、窒素ガス雰囲気中で行なったが、雰囲気はこれに限定されるものではなく、また真空でも良い。例えばスパッタターゲットとしては Si_3N_4 など任意の組成比の Si_xN_y ターゲットを用いても良く、また Si ターゲットを用いても良い。

〔発明の効果〕

本発明の方法は、膜の組成、屈折率、密度、可視光透過性、機械的性質等を変化させずに内部応力を前記に制御することができるため実用性に優れている。

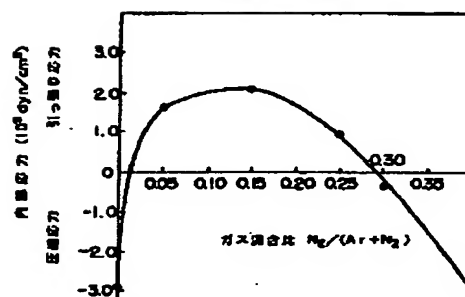
本方法によって得られた窒化シリコン膜は、光学的に透明で、放射線耐性に優れ、かつ機械的強度に優れているため、X線リソグラフィー用X線マスクのX線透過膜に要求される条件を全て満足している。

以上の理由により、本発明の方法は内部応力制御性に優れ、また得られる窒化シリコン膜も光学的に透明であり、X線放射線耐性に優れ、機械的強度も大きいので、X線リソグラフィー用マスクのX線透過膜の作製に用いられ、著しい効果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例におけるArガスと N_2 ガス混合比に対する窒化シリコン膜の内部応力の变化を表す図、第2図は本発明の実施例におけるスパッタ法により堆積した窒化シリコン膜の陽子照射量に対する内部応力の变化を表す図である。

第1図



第2図

